

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3048478号

(P3048478)

(45) 発行日 平成12年 6 月 5 日 (2000. 6. 5)

(24) 登録日 平成12年 3 月 24 日 (2000. 3. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

G 0 2 F 1/1341

G 0 2 F 1/1341

C 0 8 G 75/02

C 0 8 G 75/02

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-296814

(22) 出願日 平成4年11月6日 (1992. 11. 6)

(65) 公開番号 特開平6-148656

(43) 公開日 平成6年5月27日 (1994. 5. 27)

審査請求日 平成10年12月3日 (1998. 12. 3)

(73) 特許権者 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 堀 信一

滋賀県栗太郡栗東町小柿9-3-44-201

(72) 発明者 斎内 和夫

滋賀県大津市朝日が丘2-2-48

(72) 発明者 大塚 有喜男

京都府宇治市南陵町1-1-71

(72) 発明者 幸谷 正己

滋賀県草津市東矢倉3-24-5

審査官 井口 猶二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶注入口封止剤及び液晶表示セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなる液晶注入口封止剤。

【請求項2】 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、ウレタン化合物と、光重合開始剤とからなる液晶注入口封止剤。

【請求項3】 液晶が注入されたセルの液晶注入口が、請求項1又は2記載の液晶注入口封止剤により封止されてなる液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、光硬化型の液晶注入

口封止剤及びこれを用いた液晶表示セルに関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示セルは、二枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲を適当なシール体で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、この液晶注入口を封止剤を用いて封止して作製される。

【0003】 液晶注入口の封止剤としては、1液型又は2液型の硬化性エポキシ樹脂液や光硬化型のアクリル系樹脂液が広く使用されている（例えば、特開平3-17625号公報及び特開平2-235026号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、1液型の硬化性エポキシ樹脂液は、高温で長時間（例えば150℃

×1時間)加熱して硬化させねばならず、特に生産性が劣る。

【0005】2液型の硬化性エポキシ樹脂液は、主剤と硬化剤を混合するのに手間がかかり、また混合したあと一定時間内に使用せねばならず、特に作業性が劣る。

【0006】特に、アミン系硬化剤を用いた硬化性エポキシ樹脂液は、封止部周辺の液晶との相互作用が強く、液晶を汚染し色むらを生じる。

【0007】光硬化型のアクリル系樹脂液は、作業性や生産性は優れているが、封止部周辺の液晶との相互作用が強く、液晶を汚染し色むらを生じ、しかも表面の硬化性が悪く硬化表面に粘着性が残り、表面に埃や汚れが付着しやすい。

【0008】この発明は、上記の問題を解決するもので、第1の目的は、液晶表示セルを作製する際の作業性と生産性がよく、しかも液晶に色むらが生じにくく、また硬化表面に埃や汚れが付着しにくい液晶注入口封止剤及び液晶表示セルを提供することにある。

【0009】第2の目的は、上記の性能に加えて、過酷な環境で使用されても良好な接着性と耐久性を示す液晶注入口封止剤及び液晶表示セルを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明の液晶注入口封止剤は、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有し、さらに好ましくは、ウレタン化合物を含有する。

【0011】また、この発明の液晶表示セルは、液晶が注入されたセルの液晶注入口が、上記の液晶注入口封止剤により封止されてなるものである。

【0012】この発明に用いるポリチオール化合物は、1分子中に2個以上のチオール基を有する多官能性のもので、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類、脂肪族及び芳香族ポリチオール類等が挙げられる。特に、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類が好適である。

【0013】メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類の例で、メルカプトカルボン酸としては、チオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸等がある。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

【0014】脂肪族及び芳香族ポリチオール類の例では、エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、トリレン-2,4-ジチオール、キシリレンジチオール等がある。

【0015】この発明に用いるポリエン化合物は、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有する多官能性のもので、アリルアルコール誘導体、アクリル酸と多価アルコールとのエステル類、その他ウレタンアクリート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0016】アリルアルコール誘導体の例では、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトール、ジアリルエーテル等がある。

【0017】アクリル酸と多価アルコールとのエステル類の例で、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

【0018】このようなポリエン化合物のうち、特に、トリアリルイソシアヌレート又はトリアリルシアヌレートが好適である。

【0019】また、この発明に用いるウレタン化合物としては、1分子中に1個以上の炭素-炭素二重結合を有する単官能性又は多官能性のものが好ましく、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールとの反応物、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールと飽和の1価又は多価アルコールとの反応物等が挙げられる。

【0020】特に、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールと飽和の1価又は多価アルコールとを反応させて得られる、1分子中に1個の炭素-炭素二重結合を有する単官能性のウレタン化合物が、硬化後の収縮が少ない点で好適である。

【0021】ウレタン化合物としては、上記の単官能性又は多官能性のウレタン化合物のほか、非官能性のウレタン化合物も使用可能である。このようなウレタン化合物としては、ポリイソシアネートと飽和の1価又は多価アルコールとの反応物等が挙げられる。

【0022】ポリイソシアネートの例では、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート等がある。

【0023】エチレン性不飽和アルコールの例では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート等がある。

【0024】飽和の1価又は多価アルコールの例では、

エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

【0025】また、光重合開始剤としては、一般に、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンズアルデヒド、p-アミノベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン等の芳香族カルボニル化合物、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のベンゾインエーテル化合物が使用される。

【0026】その他、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ジアゾアミノベンゼン等のジアゾ系化合物、4, 4'-ジアジドスチルベン-p-フェニレンビスアジドも使用することができる。

【0027】この発明において、上述のポリチオール化合物とポリエン化合物との配合比は、ポリチオール化合物のチオール基とポリエン化合物の炭素-炭素二重結合とが、モル比で2:1~1:2となるように配合するのが好ましく、特にモル比で1:1付近が最適である。

【0028】また、炭素-炭素二重結合を有するウレタン化合物が配合される場合は、ポリチオール化合物のチオール基と、ポリエン化合物及びウレタン化合物の合計の炭素-炭素二重結合とが、モル比で2:1~1:2となるように配合するのが好ましく、特にモル比で1:1付近が最適である。

【0029】この場合、ウレタン化合物は、ポリチオール化合物とポリエン化合物の合計100重量部に対して、500重量部以下、好ましくは50~150重量部の範囲で配合される。

【0030】また光重合開始剤は、一般に、前記のポリチオール化合物とポリエン化合物との合計量、或いはこれ等とウレタン化合物との合計量に対して、0.0001~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲で配合される。

【0031】なお、上記の光硬化性組成物には、必要に応じて、有機珪素化合物等の接着性改良剤、酸化防止剤、重合禁止剤、充填剤、着色剤、チキソトロピー剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤等の通常用いられる各種の配合剤を添加してもよい。

【0032】こうして、この発明の液晶注入口封止剤が調製される。この発明の液晶注入口封止剤を用いて液晶表示セルを作製するには、例えば、次のような方法が採用される。

【0033】まず、ITO（酸化インジウム及び酸化錫の混合物）薄膜等の透明電極付きの二枚の透明板（無機ガラス板又はプラスチック板）を、適当なスペーサー（ガラス系又は樹脂系の球状微粒子など）を介して、間隔をおいて対向させ、その周囲を液晶の注入口を残して

適当なシール体（エポキシ樹脂やポリイミド樹脂など）でシールしてセルを形成する。

【0034】次に、液晶注入口からセル内に液晶を注入した後、液晶注入口を上述の液晶注入口封止剤で塞ぎ、これに活性光を照射して封止剤を硬化させ、それにより液晶注入口を封止して、液晶表示セルを作製する。

【0035】液晶としては、一般に、ネマチック液晶、特に正の誘電率異方性を有するネマチック液晶が用いられるが、コレステリック液晶やスメチック液晶も使用できる。

【0036】活性光としては、例えば、超高圧、高圧、低圧の水銀灯、メタルハライドランプによる紫外線が用いられる。このような光の照射により、液晶注入口に充填された液晶注入口封止剤が速やかに重合して硬化する。

【0037】

【作用】この発明の液晶注入口封止剤は、光を照射するだけで、前述のポリチオール化合物とポリエン化合物とが付加重合して数秒から数分の短時間で硬化し、液晶注入口を良好に封止する。

【0038】ポリチオール化合物とポリエン化合物との混合物を接着剤等として使用し、これを紫外線で硬化させることは知られている。しかし、これを液晶注入口封止剤のような特殊な用途に使用した時に、次のような顕著な働きのあることは全く知られていない。

【0039】この封止剤は液晶との相溶性がよく、液晶で濡れた面でも良好な接着性を示す。また、この封止剤は液晶に対して適正な極性を持ち相溶性がよいと同時に、液晶分子との反応性や相互作用がなく、液晶の汚染による色むらを生じたり液晶分子の配向を乱すことがない。

【0040】また、この封止剤は酸素により重合が阻害されず、むしろ酸素は重合を促進させ、表面の硬化が促進される。さらに、この封止剤に前述のウレタン化合物が含有されていると、このウレタン化合物が反応に与るか或いは単に混合され、そのウレタン結合により、硬化物の接着性や耐久性が向上する。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

#### 実施例1

トリアリルイソシアヌレート38.5重量部と、トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート61.5重量部と、ベンゾフェノン2.3重量部とを、均一な液となるように混合して液晶注入口封止剤を調製した。

【0042】一方、図1に断面図で示すように、透明電極（ITO薄膜）2を蒸着した二枚の透明無機ガラス板1を、樹脂系の球状微粒子のスペーサーを介して一定の間隔をおいて対向させ、その周囲を液晶注入口6を残してエポキシ樹脂製のシール体5でシールしてセルを形成



した。なお、3は配向膜、4は偏光板である。

【0043】液晶注入口6からセル内にネマチック液晶8を注入した後、液晶注入口6を前記の液晶注入口封止剤7で塞ぎ、これに20mW/cm<sup>2</sup> 水銀灯（紫外線）を150秒照射して封止剤を硬化させ、液晶注入口を封止して、液晶表示セルを作製した。

【0044】この液晶表示セルについて、封止部周辺の液晶に生じる色むらを目視で観察し、◎（色むらが全くない）、○（色むらが微かにある）、△（色むらが少しある）、×○（色むらがかなりある）の4段階で液晶汚染性の評価を行った。

【0045】また、液晶表示セルについて、封止部の硬化物表面の粘着性を指触し、◎（粘着性が全くない）、○（粘着性が微かにある）、△（粘着性が少しある）、×（粘着性がかなりある）の4段階で表面硬化性の評価を行った。

【0046】また、液晶表示セルを、60℃×95%RH高温高湿下に500時間放置し、封止部の硬化物に生じるしわ状気泡の有無を目視で観察し、◎（気泡が全くない）、○（気泡が微かにある）、△（気泡が少しある）、×（気泡がかなりある）の4段階で耐久性の評価を行った。以上の結果をまとめて表1に示す。

【0047】実施例2  
トリレンジイソシアネート174重量部をセパラブルビーカーに仕込み50℃に加熱し、これに2-ヒドロキシ

プロピルアクリレート130重量部を約1時間かけて滴下して反応させ、これにエタノール46重量部を約30分かけて滴下して反応させて、1分子中に1個の炭素-炭素二重結合を有するウレタン化合物を合成した。

【0048】このウレタン化合物90重量部と、トリアリルイソシアヌレート38.5重量部と、トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート95重量部と、ベンゾフェノン2.3重量部とを、均一な液となるように混合して液晶注入口封止剤を調製した。

【0049】この液晶注入口封止剤を使用したこと以外は実施例1と同様に行った。その結果をまとめて表1に示す。

【0050】比較例1  
ヒドロキシエチルアクリレート15重量部と、イソボニルアクリレート50重量部と、ウレタンアクリレート（アートレジンUN-1000PEP：根上工業社製）と、ベンゾフェノン2.3重量部とを均一な液となるように混合して、液晶注入口封止剤を調製した。

【0051】この液晶注入口封止剤を使用すること、及び20mW/cm<sup>2</sup> 水銀灯（紫外線）を300秒照射したこと以外は実施例1と同様に行った。その結果をまとめて表1に示す。

【0052】  
【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1
封止剤の組成（重量部）	・トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート	61.5	95.0	—
	・トリアリルイソシアヌレート	38.5	38.5	—
	・2,4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピルアクリレートとエタノールとの反応物	—	90.0	—
	・ウレタンアクリレート（アートレジンUN-1000PEP）	—	—	35.0
	・2-ヒドロキシエチルアクリレート	—	—	15.0
	・イソボニルアクリレート	—	—	50.0
	・ベンゾフェノン	2.3	2.3	2.3
	紫外線（20mW/cm <sup>2</sup> ）の照射時間	150秒	150秒	300秒
性能	・液晶汚染性（色むらの程度） ・表面硬化性（粘着の程度） ・耐久性（しわ状気泡の程度） 上記の評価はいずれも5個の液晶表示セルについて◎○△×の4段階で行った。	◎◎◎◎◎ ◎◎◎◎◎ ○○○△△	◎◎◎◎◎ ◎◎◎◎◎ ◎◎◎◎◎	××××× △△××× ◎◎◎◎◎

【0053】  
【発明の効果】上述の通り、この発明の液晶注入口封止剤は、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有

するので、一液型で硬化が速く、作業性と生産性が良好で、しかも硬化後に液晶に色むらを生じにくく、また硬化表面に埃や汚れが付着しにくく、接着性もよい。特に、上記の組成物にウレタン化合物が含有されると、過酷な環境で使用されても良好な接着性や耐久性を示す。

【0054】それゆえ、液晶が注入されたセルの液晶注入口を、上記の液晶注入口封止剤を用いて封止して作製された液晶光学セルは、信頼性の高い品質を有し、事務機器、家電製品、自動車計器などの文字や記号の表示パネルとして好適に使用することができる。

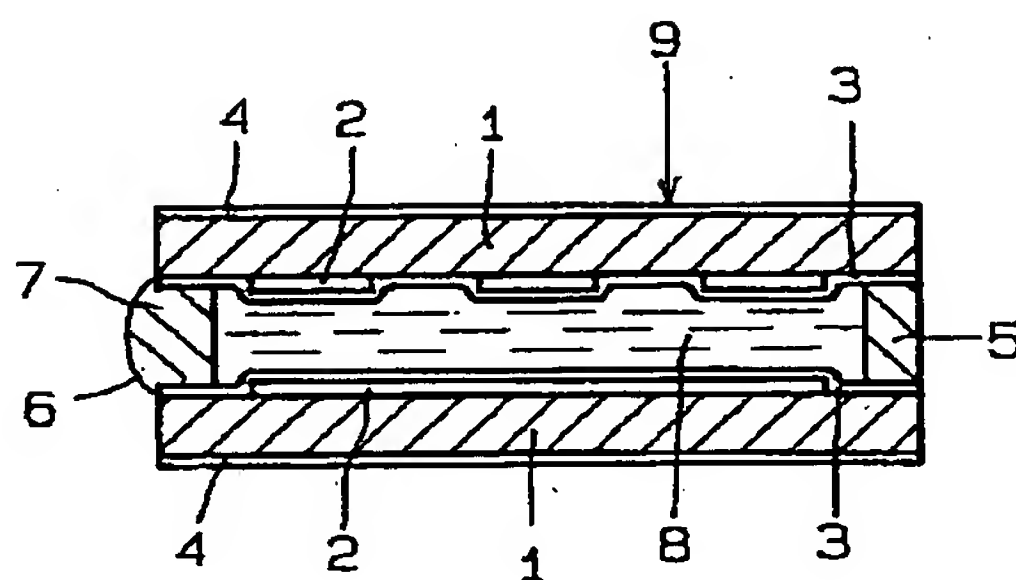
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の液晶表示セルの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明無機ガラス板
- 2 透明電極
- 3 配向御膜
- 4 偏光板
- 5 シール体
- 6 液晶注入口
- 7 液晶注入口封止剤
- 8 液晶
- 9 液晶表示セル

【図1】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭62-133425 (J P, A)  
特開 平3-189623 (J P, A)  
特開 昭57-136625 (J P, A)  
実開 平4-22719 (J P, U)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, D B名)  
G02F 1/1341